

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57676

⑬ Int. Cl.

C 09 D 5/14
3/80
3/82

識別記号

P Q J

P F Y

庁内整理番号

7224-4J

7224-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 防汚塗料

⑯ 特 願 昭61-202515

⑰ 出 願 昭61(1986)8月28日

⑱ 発 明 者 政 岡 滋 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国塗料株式会社内

⑱ 発 明 者 坪 井 誠 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国塗料株式会社内

⑱ 発 明 者 斉 藤 信 宏 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑱ 発 明 者 栗 田 明 嗣 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑱ 発 明 者 畑 中 正 行 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑲ 出 願 人 中国塗料株式会社 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号

⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号

⑳ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

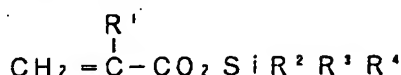
明 細 書

1. 発明の名称

防汚塗料

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 一般式



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基、R²、R³、R⁴ はそれぞれ炭素数 1~18のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基からなる群より選ばれる 1箇の炭化水素基で、うち少なくとも 1箇は炭素数 4以上の 1箇の炭化水素基を示す。) で表わされる少なくとも 1種の不飽和トリオルガノシリル単量体と、(メタ)アクリル系およびビニル系化合物から選ばれる少なくとも 1種の有機単量体とを重合させて得られる共重合体と

(B) 銅粉、銅合金粉および/または銅化合物と

(C) ポリメチルシルセスキオキサン微粉末と

から成ることを特徴とする防汚塗料。

(2) R²、R³、R⁴ がいずれもブチル基であ

る特許請求の範囲第1項記載の防汚塗料。

(3) R²、R³、R⁴ のうち2個がメチル基で、残余が炭素数 6以上のアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の防汚塗料。

(4) 共重合体の単量体のうち不飽和トリオルガノシリル単量体の量が10~95重量%である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項記載の防汚塗料。

(5) (B) 成分の配合量が(A)成分 100重量部に対し10~500重量部である特許請求の範囲第1項ないし第4項いずれか1項記載の防汚塗料。

(6) (C) 成分の平均粒子径が 0.1~100μm である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項記載の防汚塗料。

(7) (C) 成分の配合量が(A)成分 100重量部に対し 0.5~300重量部である特許請求の範囲第1項ないし第6項いずれか1項記載の防汚塗料。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、水中構築物、船底等への水棲生物の

付着を阻止するための防汚塗料に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

水中構造物、船底をはじめ水中で長期間使用する物品には、使用中に水棲生物が付着、繁殖して外観を損ねるばかりでなく、その機能に悪影響を与えることがある。

船底の場合においては、水棲生物の付着が船全体の表面粗度の増加につながり、船速が低下するとともに燃費が増大する。またこのため、ドックでの修復期間が長くなり運航効率が著しく低下する。このほか、バクテリア類の繁殖により、水中構造物の腐敗、物性劣化が起って著しく寿命が低下する等莫大な被害を生ずる。

従来より、このような被害を回避するために使用される防汚剤としては、有機塩素系化合物、亜酸化銅、有機スズ化合物等が知られている。

有機スズ化合物や亜酸化銅のような重金属を含有する生理活性物質は、特に優れた防汚効果を有し、水中構造物や船底用の塗料に必須の成分と考えられている。例えば、米国特許第 3,167,473号

化合物とを別々に包装、保存しなければならない。

このような2液型塗料は、大量の場合の混合が困難であり実用的ではない。また最終組成物が均一に混合されていない場合には、銅化合物の濃度の低い部分で早期に汚損が生ずることもあった。

このため種々の安定化剤の提案がなされている(米国特許第 4,191,579号明細書)ものの、有機スズ化合物は刺激性が強く、皮膚に触れると炎症を起こす等、安全衛生面で問題があるのみならず、海水中への流出による海洋汚染、奇形魚の発生、生態濃縮による人体への蓄積性等重大な問題を抱えていた。

このため、特表昭 60-500452号公報には、有機スズ含有共重合体を用いることなく、防汚効果を示す処理剤が記載されている。この防汚処理剤は、毒物と自己研磨型ポリマーにより構成されており、該ポリマーの単量体としてはトリス(4-メチル-2-ペンチン)シリルアクリレートのような加水分解性のシリル(メタ)アクリレートが記載されている。

明細書には、有機スズ化合物を用いた防汚処理剤のなかで「ポリマータイプ」と言われているものが記載されている。この防汚処理剤は、共重合体の側鎖に有機スズ含有基を有し、微アルカリ性の海水中で加水分解されて有機スズ化合物を放出し、防汚効果を発揮すると同時に、加水分解された共重合体自身も水溶化して海水中に溶解してゆくため、樹脂残渣層を残すことなく、常に活性な表面を保つことができる。またこの塗料の防汚効果を向上させるために、亜酸化銅の併用が好ましいことも記載されている。また特開昭 60-231771号公報には、含有する有機スズ化合物、亜酸化銅等の生理活性物質の溶出性を促進させる目的で、これに併用する有機スズ含有共重合体の単量体の一部として、加水分解性のシリル(メタ)アクリレートを用いる方法が記載されている。しかしながら、これらの亜酸化銅のような銅化合物を併用した防汚処理剤では、重合体が数日の内にゲル化してしまうという問題があった。そこで長期の保存を必要とする場合には、有機スズ含有共重合体と銅化

しかしながらこの自己研磨型ポリマーは、毒物供給系(delivery system)として働くのみであって、これ自身には防汚性能はなく、しかも静置状態では自己研磨性を発揮しにくいという問題があった。また毒物成分として亜酸化銅等を使用した場合には、保存安定性が悪く、数日の内にゲル化してしまうという問題もあった。しかもこの防汚剤では、有機スズ含有共重合体で有効とされている公知の安定化剤、例えばEDTA、酸化防止剤、エチルシリケート、オルトギ酸エチル、鉛化合物等の効果が全くなかった。

〔発明の目的〕

本発明は、有機スズ化合物および有機スズ含有共重合体を含有せず、海洋の生態系に悪影響を与えることのない、静置防汚性にも優れた防汚塗料を提供することを目的とする。

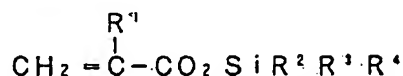
〔発明の構成〕

本発明者らは、防汚塗料における自己研磨性に注目し、有機スズ化合物および有機スズ含有共重合体を使用しなくとも優れた防汚性を有し、しか

も保存安定性の良好な塗料組成物を見出して本発明を成すに至った。

すなわち本発明の防汚塗料は、

(A) 一般式



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数 1~18 のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基からなる群より選ばれる 1 個の炭化水素基で、うち少なくとも 1 個は炭素数 4 以上の 1 個の炭化水素基を示す。) で表わされる少なくとも 1 種の不飽和トリオルガノシリル単量体と、(メタ)アクリル系およびビニル系化合物から選ばれる少なくとも 1 種の有機単量体とを重合させて得られる共重合体と

(B) 銅粉、銅合金粉および/または銅化合物と

(C) ポリメチルシルセスキオキサン微粉末とから成ることを特徴としている。

本発明に用いられる(A)成分の共重合体は、本発明において特徴的な成分であり、トリオルガ

ノシリル基のケイ素原子に結合した有機基を選択することによって適度の加水分解性を示し、水中で徐々に加水分解して親水性を増すため、水に対して制御された溶解特性を示す。このような共重合体は、1種または 2 種以上の不飽和トリオルガノシリル単量体と、1種または 2 種以上の有機単量体とを重合度 50~10000 程度に重合することによって得られる。

不飽和トリオルガノシリル単量体と有機単量体との構成比はとくに限定されないが、好ましくは不飽和トリオルガノシリル単量体の量が 10~95 重量%、さらに好ましくは 20~70 重量%の範囲である。不飽和トリオルガノシリル単量体の量が 10 重量%未満では必要な加水分解速度が得られず、十分な防汚性を発揮しない。また 95 重量%を越えると塗膜の物性が悪く、さらに加水分解速度が過剰となるため、短期間に溶解して防汚力が持続しない。

共重合体の一方の出発原料である不飽和トリオルガノシリル単量体において、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数 1~18 の独立した 1 個の炭化水素基で、直鎖状または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基から選ばれるものである。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアシル基等が例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。適度の加水分解性をもち、そのことによって塗料の水に対する徐溶性を制御するには、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも 1 個が炭素数 4 以上のものであることが必要である。

このような不飽和トリオルガノシリル単量体としては、ジメチルブチルシリルアクリレート、ジメチルヘキシルシリルアクリレート、ジメチルオクチルシリルアクリレート、ジメチルデシルシリルアクリレート、ジメチルドデシルシリルアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、メ

チルジブチルシリルアクリレート、エチルジブチルシリルアクリレート、ジブチルヘキシルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート、トリブチルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート等；およびこれらに対応するメタクリレートが例示される。これらのうち、加水分解速度が遅く、合成の容易なことと、造膜性の良いことではジメチルヘキシルシリル(メタ)アクリレート、ジメチルデシルシリル(メタ)アクリレートのような、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち 2 個がメチル基で残余が炭素数 6 以上の長鎖アルキル基のものが優れているが、水中で制御された加水分解速度をもち、適度な徐溶性を得るには、トリブチルシリル(メタ)アクリレートが好ましい。

共重合体の他方の出発原料である有機単量体は、(メタ)アクリル系およびビニル系化合物から選ばれるものである。(メタ)アクリル系化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート(以上のアルキル基は直鎖

状でも分岐状でもよい)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリルニトリル等；およびこれらに対応するメタクリル化合物が例示され、ビニル系化合物としては、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルピロリドン等が例示される。

重合は、例えば有機溶剤の存在下で不飽和トリオルガノシリル単量体と有機単量体とを混合し、重合開始剤を用いて行われる。

有機溶剤は、重合の制御と反応中のゲルの形成防止のためのものであり、ベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル系溶剤；メタノール、エタノールのようなアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶剤；およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤

が例示される。

有機溶剤の量は、単量体の合計量 100重量部に対して20~1000重量部が好ましく、さらに好ましくは50~500重量部である。有機溶剤の量が20重量部未満では反応の制御が困難となり、また1000重量部を越えると防汚塗料を形成する際に濃縮工程が必要になる。また、重合中および保存中の加水分解を避けるために、これらの有機溶剤は水分を除去して用いたほうがよい。

重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物およびアゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物が例示される。

重合開始剤の量は、単量体の合計量100重量部に対して0.01~10重量部が一般的である。

重合条件はとくに限定されないが、窒素気流中で行うことが好ましく、また一般に重合開始剤が有機過酸化物の場合には60~120℃、アゾ化合物の場合には45~100℃の温度で行われる。

本発明に用いられる(B)成分の銅粉、銅合金粉、銅化合物は、水中構造物や船底等に付着する生物に対して生理活性を有し、その付着や増殖を防止するためのものであって、銅合金粉としては銅・ニッケル合金粉；銅化合物としては亜酸化銅、チオシアン化第1銅、オキシ銅、ナフテン酸銅等が例示される。(B)成分の量はとくに限定されるものではないが、一般の使用条件では(A)成分100重量部に対して10~500重量部の範囲が好ましい。(B)成分の量が10重量部未満では静置した状態で防汚性に乏しく、また500重量部を越えると系に配合することが困難となる。

本発明に用いられる(C)成分のポリメチルシルセスキオキサン微粉末は、(A)成分と(B)成分とを混合した際に(A)成分がゲル化することを防止するための保存安定化剤である。このようなポリメチルシルセスキオキサン微粉末は、例えばメチルトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物をアンモニアまたはアミン類の溶液中で加水分解・縮合させて得られる。

この(C)成分の平均粒子径は、0.1~100μmのものが好ましい。平均粒子径が0.1μm未満のものは製造しにくい上、充填しうる量に限界があり、また100μmを越えると必要な安定化効果が得られにくい。またこのポリメチルシルセスキオキサン微粉末は、同一の形状の微粉末シリカに比べて高充填後の比重が低く、また系の粘度上昇が少なく、流動性に富むものである。

(C)成分の量はとくに限定されないが、(A)成分100重量部に対して0.5~300重量部の範囲が好ましい。0.5重量部未満では安定化効果が乏しく、また300重量部を越えると系に配合することが困難となる。

本発明の防汚塗料は、前述の(A)、(B)、(C)成分に必要な応じて顔料、有機溶剤、撹拌剤等を配合することによって得られる。また(B)成分の銅系防汚剤のほかに、ジメチルジチオカーバメート亜鉛、エチレンビスジチオカーバメート亜鉛、エチレンビスジチオカーバメートマンガンのようなジチオカーバメート化合物やテトラチウ

ラムジサルファイドのようなチウラム化合物を防汚剤として併用することも可能である。防汚処理の対象物が水中構造物、船底等多岐にわたるため、配合割合はとくに限定できないが、共重合体の配合量が1~60重量%の範囲が好ましい。共重合体の配合量が1重量%未満では塗膜を形成しにくく、また60重量%を越えると見掛け粘度が上がって作業性が低下する。

顔料としては、ベンガラ、チタン白、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウムのような海水不活性顔料や酸化亜鉛、酸化カルシウムのような海水反応性顔料が例示され、1種でも、また2種以上の併用でも差支えない。

有機溶剤としては、前述した共重合体を得るための重合工程で用いたものと同様なものが用いられる。

撹拌剤としては、ベントナイト、酸化ポリエチレンおよびアミド化合物が例示される。

〔発明の効果〕

本発明で得られる防汚塗料は、保存安定性に優

れ、共重合体の加水分解による自己研磨性により、常に新しい塗膜表面を保ち、また銅イオンを徐々に海水中に溶出するので、長期間優れた防汚効果を発揮する。

本発明の防汚塗料は、水中構造物、船底等の水棲生物の付着による汚染を防止するのに有効である。

〔実施例〕

以下本発明を実施例および比較例によって説明する。なお、以下の実施例中の部は重量部を示す。

（共重合体の合成）

冷却器、攪拌器および温度計を備えた反応容器にキシレン 300部を仕込み、これにジメチルヘキシルシリルメタクリレート 120部、メチルメタクリレート 180部およびアソビスイソブチロニトリル 2部を加え、80℃で8時間加熱攪拌することによって重合を行った。室温に冷却後、酢酸エチル 66部を追加して、淡黄色透明の共重合体溶液 V-1を得た。V-1の25℃における粘度は 480 cP、固形分濃度は44.8%であった。

また重合後の有機溶剤の追加を行わない以外は V-1と同様にして、第1表に示す有機溶剤、単量体および反応開始剤から、淡黄色透明の共重合体溶液 V-2~V-7を得た。

得られた共重合体溶液の粘度と固形濃度は第1表のとおりである。なお、表中の配合量を示す数字は部を表わす。（以下同じ。）

（以下余白）

第 1 表

有機溶剤	トルエン	キシレン	酢酸エチル	ジメチル-n-オクタクリレート	シリルメタクリレート	ジメチルヘキシルシリルメタクリレート	トリブチルシリルメタクリレート	ジメチルフェニルシリルメタクリレート	ジメチルイソオクタクリレート	シリルメタクリレート	メチルメタクリレート	ブチルメタクリレート	アソビスイソブチロニトリル	粘度 (25℃), cP	固形分濃度, %
不飽和モノ	210	60	306	210	90	160	144	165	135	150	150	60	1.2	200	29.7
飽和モノ													2	1100	44.7
共重合体													1.5	980	49.6
共重合体													1.8	440	44.8
共重合体													1.5	600	49.5
共重合体													1.5	260	39.7

(ポリメチルシルセスキオキサン合成)

温度計、還流器および攪拌機のついた 4ツロフラスコに、第2表に示す濃度および量のアンモニア水溶液を仕込み、このアンモニア水溶液中に、メチルトリメトキシシラン 200部を、攪拌しながら約40分かけて徐々に滴下した。反応温度は10℃からスタートし、滴下終了時には30℃に達した。次にマントルヒータで加熱して84℃で還流させ、この温度で約 1時間攪拌を続けた。冷却後フラスコ内に析出した生成物を補集し、水洗いして乾燥したところ、第2表に示す自由流動性に優れた粉末状のポリメチルシルセスキオキサンS-1～S-3が得られた。

(以下余白)

第 2 表

メチルトリメトキシシラン、部	S-1	S-2	S-3
アンモニア水溶液、濃度、%	200	200	200
アンモニア水溶液、部	5	5	1
ポリメチルシルセスキオキサンの状態	流動性に優れた微粉末	流動性に優れた微粉末	流動性に優れた微粉末
平均粒子径、 μm	5	3.5	1.5

実施例1～10、比較例1～8

以上のようにして得られた共重合体溶液V-1～V-7、ポリメチルシルセスキオキサン微粉末S-1～S-3および亜酸化銅またはチオシアン化第1銅を用いて、本発明による防汚塗料を第3表に示す配合により調整した。

また本発明との比較のため、比較例1～4として、上記の共重合体溶液V-1～V-4および亜酸化銅を用いて、ポリメチルシルセスキオキサンを用いない防汚塗料を第4表に示す配合により調整した。さらに比較例5および6として、亜酸化銅、トリブチルスズメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体からなる第5表に示すワニスAおよびBを用いて、防汚塗料を第6表に示す配合により調整した。またさらに比較例7および8として、従来型の亜酸化銅を用いた防汚塗料を第6表に示す配合により調整した。

(以下余白)

第 3 表

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
共重合体	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6	V-7	亜酸化銅	チオシアン化第1銅	
銅化合物										
ポリメチルシルセスキオキサン微粉末	S-1	S-2	S-3							
ベンガラ										
微粉末シリカ										
チタン白										
酸化亜鉛										
ベントナイト										
キシレン										

第4表

		比較例			
		1	2	3	4
共重合体	V-1	40			
	V-2		50		
	V-3			30	
	V-4				35
亜酸化銅				20	40
ベンガラ		5		5	5
微粉末シリカ		15	8	10	5
チタン白					5
酸化亜鉛			30		
ベントナイト		1	1	1	1
キシレン		8		13	8

第5表

	ワニスA	ワニスB
固形分濃度、%	50	50
固形分中のスズ量、%	18.5	20
溶剤	キシレン	キシレン

第6表

		比較例			
		5	6	7	8
ワニスA		35			
ワニスB			35		
ビニル樹脂				5	
亜麻仁油ポイル油					10
ロジン				10	20
塩素化パラフィン				4	
亜鉛化銅		40	40	35	20
ベンガラ		5	5	10	5
微粉末シリカ		5	5		10
タルク					10
チタン白		5	5		
酸化亜鉛				10	
ベントナイト		1	1	1	1
メチルイソブチルケトン				15	
キシレン		9	9	10	24

以上のようにして調整した各防汚塗料を用いて、下記の要領で保存安全性、塗膜の消耗度および水棲生物の付着性の試験を行なった。

(保存安定性)

実施例1～10および比較例1～4で調整した各防汚塗料について、製造直後、50℃で1ヵ月保存後および室温で1ヵ月保存後の、それぞれ25℃における粘度を測定した。その結果を第7表に示す。比較例試料はいずれも1ヵ月保存後にゲル化していた。

(以下余白)

第7表

		粘 度 (25℃)、cP		
		初 期	50℃、 1ヵ月保存後	室温 1ヵ月保存後
実 施 例	1	1300	12000	6500
	2	1500	7400	6200
	3	1200	8000	7200
	4	1700	3200	2700
	5	1800	3900	3100
	6	1100	5400	4800
	7	900	4700	3600
	8	2100	4000	3800
	9	1900	4100	3700
	10	1700	3100	3000
比 較 例	1	1200	ゲル化	ゲル化
	2	1400	"	"
	3	1200	"	"
	4	1700	"	"

(塗膜の消耗度)

実施例1～10および比較例5～8で得た各防汚塗料を、それぞれ70×150×2mmの硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚が100 μ mになるようにアプリケーションで塗布し、海水中に設置した回転ドラムに取付け、周速10ノットで回転させて、1カ月後の消耗膜厚を測定した。その結果を第8表に示す。

(以下余白)

第8表

	消耗膜厚 μ m/月			消耗膜厚 μ m/月	
実施例	1	15	比較例	5	10
	2	20		6	20
	3	30		7	0
	4	10		8	8
	5	10			
	6	20			
	7	35			
	8	15			
	9	15			
	10	25			

(水棲生物の付着性)

実施例1～10および比較例5～8で得られた各防汚塗料を、それぞれ防錆塗料を塗布した100×300×3mmの鋼板に、乾燥膜厚が150～200 μ mになるように塗布して試料を作成した。これらの試料を比較例9として無処理の試料とともに広島湾宮島沖の海中に沈め、6カ月ごとに水棲生物の付着面積を調べた。各試料の付着面積を百分率で第9表に示す。

(以下余白)

第9表

		浸漬期間、月 (%)		
		6	12	18
実施例	1	0	5	10
	2	0	0	5
	3	0	5	10
	4	0	0	0
	5	0	0	0
	6	0	0	5
	7	0	0	5
	8	0	0	0
	9	0	0	0
	10	0	0	5
比較例	5	0	0	0
	6	0	0	0
	7	0	5	20
	8	0	10	20
	9	90	100	100

各試験結果が示すように、本発明の防汚塗料は、
長期間において安定した防汚性を発揮する。

出願人 中国塗料株式会社
出願人 東芝シリコン株式会社
代理人弁理士 須 山 佐 一

